나노 구조를 가지는 다공성 주석 산화물의 전기화학적 특성

이재욱 · 박수진 · 신현철[†]

부산대학교 재료공학부

Electrochemical Characterization of Anodic Tin Oxides with Nano-Porous Structure

Jae-Wook Lee, Su-Jin Park and Heon-Cheol Shin

School of Materials Science and Engineering, Pusan National University Busan 609-735, Korea

(2010년 11월 1일 접수 : 2010년 11월 13일 최종수정 : 2010년 11월 13일 채택)

Abstract A nano-porous structure of tin oxide was prepared using an anodic oxidation process and the sample's electrochemical properties were evaluated for application as an anode in a rechargeable lithium battery. Microscopic images of the as-anodized sample indicated that it has a nano-porous structure with an average pore size of several tens of nanometers and a pore wall size of about 10 nanometers; the structural/compositional analyses proved that it is amorphous stannous oxide (SnO). The powder form of the as-anodized specimen was satisfactorily lithiated and delithiated as the anode in a lithium battery. Furthermore, it showed high initial reversible capacity and superior rate performance when compared to previous fabrication attempts. Its excellent electrode performance is probably due to the effective alleviation of strain arising from a cycling-induced large volume change and the short diffusion length of lithium through the nano-structured sample. To further enhance the rate performance, the attempt was made to create porous tin oxide film on copper substrate by anodizing the electro-deposited tin. Nevertheless, the full anodization of tin film on a copper substrate led to the mechanical disintegration of the anodic tin oxide, due most likely to the vigorous gas evolution and the surface oxidation of copper substrate. The adhesion of anodic tin oxide to the substrate, together with the initial reversibility and cycling stability, needs to be further improved for its application to high-power electrode materials in lithium batteries.

Key words tin oxide, porous structure, anodization, lithium battery.

1. 서 론

휴대용 전자기기, (하이브리드) 전기 자동차 등의 급속한 발전에 따라, 이에 대응할 수 있는 고용량, 고출력 리튬 이차 전지의 개발이 요구되고 있다. 전극 구성 요소 중, 전극 활물질은 전지의 성능을 좌우하는 중요한 부분 이므로, 관련 특성을 향상시키기 위한 많은 연구가 진행되고 있다. 특히, 현재 일반적으로 사용되는 음극 활물질인 그래파이트(graphite)는 이론 용량(372 mAh/g)에 거의 근접한 상태이고, 차세대 고용량 전지용 음극으로서 한계를 보여, 대체 음극 활물질 개발이 주요 이슈가 되고 있다.

리튬과 가역적으로 반응하여 합금화가 이루어지는 금속 중에서, 주석은 높은 이론 용량(994 mAh/g)과 리튬에 대한 높은 화학적 확산 계수(상온에서 $\sim 10^{-8} \text{cm}^2/\text{s}$)를 가지므로 그래파이트를 대체할 물질 중의 하나로 주목 받고 있

다. 하지만, 주석은 리튬과 반응하면서 큰 부피 변화를 겪게 되고(최대로 반응하였을 경우, 초기 부피의 약 360% 증가), 이로 인해 활물질 및 전극 구조가 기계적으로 파괴되어 심각한 성능 저하를 보인다.¹⁻³⁾

부피 팽창으로 인한 전극 특성 저하를 개선하기 위해, 주석과 비활성 원소(혹은 화합물)를 복합화 함으로써, 비활성 부분으로 하여금 주석-리튬 반응 시에 발생하는 응력을 완화시키려는 연구가 진행되어 왔다.⁴⁻⁷⁾ 특히, 주석 기반의 산화물을 이용한 연구는 초기 사이클에서 전기화학적 환원 반응에 의해 형성된 Li_2O 그물망 구조가 충방전 사이클링 시의 응력을 완화시켜줌과 동시에, 내부의 주석 상(phase)들이 결합하여 성장하는 것을 저지하여 사이클링 안정성을 크게 향상시키는 것으로 보고되고 있다.⁸⁻¹⁴⁾ 비록, 초기 비가역 용량 등 상용화를 위해 해결해야 할 난제들이 여전히 남아 있으나, 주석 기반의 산화물은 차세대 음극 활물질로서 지속적으로 연구될 가치가 있다.

한편, 1차원 다공성 알루미늄 산화물과 매우 유사한 구조를 가지는 다공성 주석 산화물이, 최근 본 연구자에 의

[†]Corresponding author
E-Mail : hcshin@pusan.ac.kr (H. -C. Shin)

해 양극 산화 법(anodizing) 을 통하여 성공적으로 제조된 바 있다.¹⁵⁾ 주석 산화물이 다공성 구조를 가지는 경우, 기공 구조에 의한 추가적인 응력 완화 및 주석 상의 성장 방해가 가능하고, 또한 넓은 활성 표면적으로 인해 출력 향상 효과를 기대할 수 있다. 그러나, 현재까지 다공성 주석 산화물의 전기화학적 특성, 특히 리튬 이차 전지용 음극 활물질로서의 기본적인 특성을 분석한 연구가 전무하여, 해당 활물질의 응용 가능성 및 추후 연구 방향에 대한 논의가 활발히 진행되지 못하고 있는 실정이다.

본 연구에서는 양극 산화 법에 의해 나노 구조의 다공성 주석 산화물을 제조하고, 산화물의 전기화학적 특성을 평가하였다. 이를 위해, 양극 산화 시 기재가 되는 주석 포일 위에서 추출한 다공성 주석 산화물에 대해 특성 평가를 진행함으로써, 산화물 자체의 고유한 성질을 파악하고자 하였다. 특히, 다공성 주석 산화물의 기본 충방전 특성 및 고율 방전 특성에 초점을 맞추어 분석을 진행하였다. 또한, 구리 기재 위에 코팅된 주석으로부터 주석 산화물 박막을 형성시키는 경우에 발생하는 문제점에 대해 설명하고, 양극 산화에 의해 제조된 다공성 주석 산화물의 응용 가능성 및 앞으로의 연구 방향에 대해 논의하고자 한다.

2. 실험 방법

2.1 주석 산화물 분말 제조 및 전기화학적 특성 평가

다공성 주석 산화물 합성을 위해, 고순도 주석 포일(Alfa Aesar, 99.9985%)을 작업 전극(working electrode)으로 하고, 백금 선을 대 전극(counter electrode)으로 한 2 전극 셀을 구성하였다. 이 때, 작업 전극과 대 전극 사이의 거리는 1 cm 로 유지하였다. 주석 산화물은 상온의 0.5 M 옥살산(oxalic acid, Aldrich, 98%) 수용액 내에서, 작업 전극에 8 V 의 일정한 애노딕 전압을 인가하여 형성하였으며, 장비는 IviumStat (IVIUM Technologies, Netherlands) 을 사용하였다. 양극 산화 과정 중, 수용액의 강제 교반이나 불활성 기체의 퍼징(purging) 은 시행하지 않았다.

합성된 다공성 주석 산화물을 주석 기재로부터 긁어내어 분말 형태로 추출하였으며, 에탄올 내에서 1시간 동안 초음파 파쇄(Branson 5510, Branson Ultrasonics Corporation, USA) 후, 증류수에 세척 및 고온 건조하였다. 다공성 주석 산화물의 형상은 주사 전자 현미경(Scanning Electron Microscope, S-4800, HITACHI, Japan) 을 통하여 관찰하였고, 에너지 분산 분광 장치(Energy Dispersive Spectroscopy, 7593-H EMAX, HORIBA, Japan) 를 통하여 성분을 조사하였다. 구조 및 상은 X-선 회절 패턴(X-Ray Diffractometer, D8 Advance, Bruker, Germany) 을 통해 분석하였다.

다공성 주석 산화물의 전기화학적 특성을 평가하기 위

해서, 리튬 금속을 대 전극으로 한 2전극 셀(Hohsen test cell, Hohsen Corp. Japan) 을 사용하였다. 작동 전극은 다공성 주석 산화물: 도전제(Carbon black, Alfa Aesar): 바인더(PVdF, Aldrich) 의 무게 비율이 78:10:12 인 슬러리를 구리 포일에 코팅한 후 고온 건조하고, 프레스로 압축하여 제작하였다. 전해질은 동일한 부피비를 가지는 Ethylene carbonate (EC) 와 Diethyl Carbonate (DEC) 에 1M LiPF₆ 를 녹인 용액을, 격리 막으로는 Celgard 2400 을 사용하였다. 모든 셀은 고순도 Ar 분위기의 glove box (MBRAUN, Germany) 에서 조립하였다.

조립한 셀은 항온 챔버(DW-LHC, Dong Won Scientific System) 에서 상온을 유지하면서 전기 화학 실험을 수행하였다. 충방전 특성을 분석하기 위해 0~2.5 V vs. Li/Li⁺ 를 전압 범위로 하여 0.2C rate (130 mA/g) 로 충방전 하면서 사이클링 안정성을 관찰하였다. 고율 방전 시험을 위해서는 0.5C rate (325 mA/h) 에서 12 C rate (7.8 A/g) 까지 전류를 증가시키면서 방전 용량 변화를 측정하였다. 전기 화학 실험에는 Solartron 1287 potentiostat 와 BaSyTec (BaSyTec GmbH, Germany) 이 사용되었다.

2.2 주석 산화물 박막의 제조 및 전기화학적 특성 평가

주석 도금을 위해 묽은 황산으로 전처리한 고순도 구리 포일(Alfa Aesar, 99.8%) 을 작업 전극으로 하고, 2.1 항에서 제시한 고순도 주석 포일을 대 전극으로 사용한 2 전극 셀을 구성하였다. 인천 화학 (한국) 으로부터 공급 받은 상용화된 주석 도금액(Sn(CH₃SO₃)₂, CH₃SO₃ 및 소량의 광택제와 첨가제가 포함됨) 내에서, 작업 전극에 30 mA/cm² 의 캐소딕 전류를 인가하면서(EG&G 263A potentiostat/galvanostat) 주석 박막을 도금하였다. 이 후, 2.1 항에서 제시한 것과 동일한 조건으로 주석 도금층을 양극 산화 하였으며, 이것을 음극 활물질로 하여 충방전 실험을 수행하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1 은 양극 산화에 의해 얻어진 주석 산화물의 표면 및 단면을 보여준다. 기재가 되는 주석 위로 1차원 터널형 다공성 구조가 형성되어 있으며, 기공의 크기는 수십 nm, 터널 벽의 두께는 10 nm 수준인 것으로 확인되었다(Fig. 1 의 삽입 그림). 이러한 구조는 양극 산화 법으로 제작된 다공성 알루미늄 산화물의 구조와 전체적으로 매우 유사하나,¹⁶⁾ 주석 산화물의 경우 기공의 크기 및 모양이 불균일하고, 터널이 직선이 아닌 다소 불규칙하게 구부러진 형태라는 차이가 있다. 또한, 산화물 내부에 수백 nm 에서 수십 nm 에 이르는 균열(Fig. 1(b) 내의 화살표) 이 있다는 것도 큰 차이점이다. 다공성 주석 산화물에 이

Fig. 1. (a) Top and (b) cross-sectional views of porous anodic tin oxide on tin substrate.

Fig. 2. (a) Typical micrograph of anodic tin oxide scratched from tin substrate and (b) the magnified image of an oxide particle.

Fig. 3. (a) Galvanostatic charge-discharge curves for the first three cycles at a rate of 0.2C (130 mA/g), obtained from porous anodic tin oxide and (b) variation in differential capacity curve with the number of charge-discharge cycles, calculated from (a).

리한 구조적 불균일성이 나타나는 이유는 아직 명확하게 밝혀지지 않았으나, 양극 산화 과정 중에 격렬히 발생하는 산소 기체의 터널 형성 교란 및 산화물의 이방성 (anisotropic) 성장 등이 원인이 될 수 있다.¹⁷⁾

다공성 주석 산화물을 기재로부터 긁어내어 분말을 채취하는 경우, 기재와 평행하게 형성되어 있는 산화물 내

부의 균열로 인하여, 채취된 입자의 크기는 기본적으로 두께가 수백 nm, 장축의 길이가 수십 μm 수준인 판상을 띠게 되며, 초음파 분쇄를 거치는 동안 장축의 길이가 크게 줄어든다. Fig. 2는 기재로부터 긁어내어 초음파 처리한 분말의 모양이다. 분말을 구성하는 입자는 일부 파쇄가 되지 않았거나 건조 과정 중 뭉쳐져 여전히 수십 μm 수준

인 것들도 관찰이 되나, 대부분이 10~15 μm 이하의 입자 크기를 가지고 있다. 또한, 입자 내부에서는 양극 산화 시 형성되었던 다공성 나노 구조가 관찰된다(Fig. 2(b)). 분말에 대한 결정 구조 및 성분 분석 결과 비정질 구조를 가지면서 주석과 산소의 비율이 약 1.04:1 인 산화 주석(II) (stannous oxide, SnO) 로 확인되었으며, 이는 기존에 보고된 바와 일치한다.¹⁵⁾

Fig. 3(a) 는 위의 다공성 주석 산화물을 리튬 이차 전지용 음극 활물질로 적용하여 얻어진, 연속되는 3회의 초기 충방전 곡선을 보여준다. 첫 번째 충전 (리튬과의 합금화) 시 큰 비가역 용량이 관찰되며, 이후에는 비가역 용량이 크게 감소한다. 첫 사이클 이후의 가역 방전 용량은 850 mAh/g 수준으로 계산되었는데, 이것은 그래파이트 이론 용량의 두 배 이상의 값이다. 위의 결과는 양극 산화를 통해 얻어진 다공성 주석 산화물이 리튬 이차 전지용 음극 활물질로서 리튬과 가역적으로 반응할 수 있음을 보여준다. Fig. 3(b) 는 위의 충방전 곡선으로부터 얻어진 미분 용량 곡선(differential capacity curve) 이다. 두 번째와 세 번째 사이클의 곡선들은 큰 유의차가 없어, 첫 사이클 이후에는 전기 화학 반응에 의한 비가역 용량이 매우 적어짐을 확인할 수 있다. 첫 번째 사이클의 1.1 V 부근에서 관찰되는 큰 환원 피크는 Li_2O 형성 과정에서 발생하는 것으로 이에 대응하는 해당 산화 피크가 관찰되지 않고 (즉, 비가역적이고), 첫 번째 사이클 이후에는 그 신호가 사라진다. 또한, 0.7 V 이하에서 관찰되는 두 개의 환원 피크들과 이에 대응하는 것으로 판단되는 0.5 V 의 산화 피크 및 1 V 이후의 넓은 산화 피크는 주석 산화물 내의 활성 주석과 리튬의 합금화(alloying)/비합금화(dealloying) 반응에 기인하는 것으로 판단된다.

해당 전극의 가역 용량 감소율은 Fig. 4 에서 보는 바와 같이 기존에 보고 된 주석 산화물의 용량 감소율과 비

Fig. 4. Dependence of capacity retention on the number of cycles at a rate of 0.2C. Capacity retentions of typical tin oxides, reported in the literatures,^{18,19)} were included for the sake of comparison.

교할 때 매우 작은 것으로 측정되었다.^{18,19)} 이것은 산화물 내의 활성 주석을 둘러싸고 있는 그물망 형태의 Li_2O 뿐만 아니라, 주석 양극 산화물의 나노 다공성 구조가 추가적으로 합금/비합금시에 재료에 가해지는 압축/인장 응력을 완화하고 있기 때문인 것으로 사료된다. 또한, 나노 구조에 의한, 활성 주석 상의 결함/성장 속도 저하도 용량 감소를 막는 요인이 될 수 있을 것이다. 그럼에도 불구하고, 현재의 가역 용량 감소율은 여전히 상용화 요구 특성에는 미치지 못하는 수준으로, 이를 향상시키기 위한 추가 연구가 필요하다.

고율 방전 시의 용량 유지 특성은, Fig. 5 에서 보는 바와 같이, 4C 와 8C rate 에서의 방전 용량이 0.5C rate

Fig. 5. (a) Typical voltage profiles at different discharging rates and (b) variation in capacity retention with discharging rate. Rate performance of other tin oxide, reproduced from the literature,²⁰⁾ was included for the sake of comparison.

에서의 방전 용량의 각각 60%와 30% 수준인 것으로 확인되었다. 이러한 결과는 기존에 보고된 주석 산화물 기반의 복합형 전극 (즉, 활물질 분말이 도전체 및 바인더와 혼합되어 있는 형태) 과 비교하여 매우 우수한 특성이 다(Fig. 5(b)).²⁰⁾ 다공성 나노 터널 구조로 인하여 활물질의 반응 표면적이 크게 증가하고, 동시에 얇은 터널 벽으로 인하여 충방전 시 리튬 원자의 이동 거리가 매우 짧아진 데 기인한 것으로 생각된다. 복합형 전극으로서 이와

같은 우수한 성능을 보임에도 불구하고, (도전체나 바인더와 혼합되지 않고) 기재 위에 바로 형성된 나노 와이어 등의 고율 방전 특성과 비교하여서는 낮은 성능을 보이는 것으로 확인되었다.²¹⁾ 이러한 성능 차이는 복합형 전극의 전자 전도 (이동) 경로가 도전체를 따라 구부러져 있어 상대적으로 매우 길고, 분말 입자 간의 추가적인 접촉 저항이 발생하여, 전체 반응 과전압이 증가함에 기인하는 것이다. 따라서, 다공성 주석 산화물 고유의 고율 방전 특성을 확인하기 위해서는 불활성 기재 위에 직접 산화물을 형성시켜 그 특성을 분석할 필요가 있다.

그러나, 리튬 이차 전지의 불활성 음극 기재인 구리 위에 주석을 코팅하고, 이것을 양극 산화하여 모두 다공성 주석 산화물로 변화시키는 것은 그리 간단해 보이지 않는다. 즉, 실험 결과, 산화가 거의 완료되는 시점이 되면, 다공성 주석 산화물의 대부분이 구리 기재에서 벗겨지는 것이 관찰된다. 양극 산화 막바지에 구리 기재 표면이 산화됨으로써 기재와 산화물 간의 계면 접착력이 크게 떨어지고, 여기에 양극 산화 시 격렬히 발생하는 산소 버블이 기계적으로 충격을 가함으로써 다공성 산화물이 떨어져 나가는 것이라 생각된다.

이러한 상황에서는 완전한 다공성 산화 피막을 얻을 수 없고, Fig. 6 과 같이 주석 도금 층의 일부분만 산화된 주석과 주석 산화물의 이중 층 구조를 얻을 수 있을 뿐이다. 그러나, 실험 결과(Fig. 7), 이러한 이중 층 구조는 충방전은 가능하였으나, 매우 불안정한 사이클링 특성을 보였다. 특히, 첫 번째 사이클에서부터 주석 특유의 비가역 용량 신호가 관찰되는 점(Fig. 7(a) 내의 화살표), 양극 산화 정도에 따른 차이가 없이 거의 유사한 수준의 불안정한 용량 유지 특성을 보이는 점(Fig. 7(b)), 실험 후 많은 부분에서 활물질의 탈리가 관찰되는 점 등은, 충방전 특성 및 사이클링 안정성이 다공성 활물질 아래의 주석에 의해 결정되고 있음을 시사한다.

위의 실험 결과들을 종합하면, 양극 산화 법으로 합성된 다공성 주석 산화물은 리튬 이차전지용 음극 활물질로서 리튬과 가역적으로 반응하고, 우수한 고율 방전 특성을 가지는 것으로 확인되었으나, 초기 비가역 용량과 사이클링 안정성 측면에서 문제점을 안고 있다. 또한, 주석을 양극 산화하여 구리 기재 위에 순수한 다공성 산화물을 형성시키는 것은 기계적 탈리로 인해 실질적인 어려움이 있으며, 일부만 형성시키는 경우에도 다공성 산화물의 특성 발현을 기대할 수 없다. 즉, 결론적으로, 양극 산화법에 의해 제조된 다공성 주석 산화물 박막을 리튬 이차전지용 음극 활물질로 활용하기 위해서는 크게 아래와 같은 두 가지 문제가 해결되어야 한다.

첫째로, 양극 산화가 완료되는 시점에서 기재와 다공성 산화물이 우수한 계면 접착 특성을 유지해야 한다. 계면 접

Fig. 6. Side views of the bilayers of porous anodic tin oxide and un-anodized tin electro-deposit on copper substrate. Degrees of anodization were (a) 10%, (b) 30% and (c) 60%.

Fig. 7. (a) Galvanostatic charge-discharge curves for the first three cycles at a rate of 0.2C, obtained from the tin oxide/tin bilayer of Fig. 6(c) and (b) dependence of capacity retentions on the number of cycles. Arrow in (a) indicates the irreversible capacity typically observed in crystalline tin phase.

착력의 상실은 주로 양극 산화 시 기재 및 주석 위에서의 산소 발생 및 기재의 산화에 기인하므로, 산소 과전압 높고 내산화성이 우수한 기재의 선택 및 적절한 양극 산화 조건의 발굴이 필요하다. 아울러, 기재와 주석 층의 계면 접착력을 높이기 위한 주석 증착 방법 및 증착 후 후속 열처리 공정에 대한 연구도 진행되어야 할 것이다. 둘째로, 산화물 자체의 초기 비가역 용량 및 사이클링 안정성이 개선되어야 한다. 이것은 첫 번째에 비해 훨씬 난해한 주제으로써, 기본적으로는 주석 산화물이 B, P, Al, Mn 등 적절한 원소와 화합물 형태가 되도록 하여, 비가역적으로 리튬을 소모하는 Li_2O 상의 생성을 줄임과 동시에,^{1,22)} 그 외의 비가역 상(phase)들이 효과적으로 그물망 형태를 이루도록

함으로써 가능하다.²³⁾ 순수한 주석의 양극 산화를 통해 원하는 조성의 화합물을 합성할 수 있는 전해액에 대한 연구, 원하는 원소를 포함하는 주석 합금을 양극 산화하여 다공성 나노 터널 구조를 형성시키는 연구 등이 폭넓게 이루어져야 할 것이다.

4. 결 론

본 연구에서는 다공성 나노 터널 구조를 가지는 주석 산화물을 양극 산화 법을 이용하여 제조하고, 리튬 이차 전지용 음극 활물질로써 그 특성을 파악해 보았다. 실험 결과, 아래와 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. 다공성 양극 주석 산화물은 리튬 이차 전지용 음극 활물질로써 리튬과 가역적으로 반응하였으며, 그래파이트의 이론 용량을 크게 웃도는 높은 가역 방전 용량을 보였다. 충방전 사이클링 시 용량 감소율은 기존의 유사한 재료들보다 작았는데, 이는 주석 양극 산화물의 나노 다공성 구조가, 충/방전 시 재료에 가해지는 응력을 효과적으로 완화시키기 때문인 것으로 사료된다.

2. 고율 방전 시의 용량 유지 특성은, 기존에 보고된 복합형 전극과 비교하여 매우 우수하였다. 다공성 나노 터널 구조로 인하여 활물질의 반응 표면적이 크게 증가하고, 동시에 얇은 터널 벽으로 인하여 충/방전 시 리튬 원자의 이동 거리가 매우 짧아진데 기인한 것으로 사료된다.

3. 구리 위에 주석을 코팅하고, 이것을 양극 산화하여 모두 다공성 주석 산화물로 변화시키고자 하였으나, 기계적 탈리로 인해 현재의 실험 조건으로는 실현하지 못하였다. 주석의 일부만 산화물로 만드는 경우에도, 전기화학 실험 결과 산화물이 아닌 주석의 특성이 발현되는 것으로 확인되었다.

4. 양극 산화 법에 의해 제조된 다공성 주석 산화물 박막을 리튬 이차 전지용 음극 활물질로 활용하기 위해서는, 기재와 다공성 산화물 사이의 계면 접착 특성을 향상시키고, 산화물 자체의 초기 비가역 용량 및 사이클링 안정성을 개선시키기 위한 연구가 필요하다.

감사의 글

본 연구는 한국연구재단을 통해 교육과학기술부의 선도연구센터육성사업 학제간융합분야(NCRC)로부터 지원받아 수행되었습니다(2010-0001-226).

참 고 문 헌

1. I. A. Courtney and J. R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.*, **144**, 2045 (1997).

2. M. Wachtler, M. Winter and J. O. Besenhard, *J. Power Sourc.*, **105**, 151 (2002).
3. R. A. Huggins, *J. Power Sourc.*, **81-82**, 13 (1999).
4. T. Watanabe, T. Hirose, K. Arai and M. Chikazawa, *J. Jpn. Inst. Metals*, **63**, 496 (1999).
5. N. Tamura, M. Fujimoto, M. Kamino and S. Fujitani, *Electrochim. Acta*, **49**, 1949 (2004).
6. S. D. Beattie and J. R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.*, **150**, A894 (2003).
7. H. -R. Jung and H. -C. Shin, *Kor. J. Mater. Res.*, **20**(11), 592 (2010) (in Korean).
8. A. Sivashanmugam, T. P. Kumar, N. G. Renganathan, S. Gopukumar, M. Wohlfahrt-Mehrens and J. Garche, *J. Power Sourc.*, **144**, 197 (2005).
9. M. Xu, M. Zhao, F. Wang, W. Guan, S. Yang and X. Song, *Mater. Lett.*, **64**, 921 (2010).
10. J. P. Maranchi, A. F. Hepp and P. N. Kumta, *Mater. Sci. Eng. B*, **116**, 327 (2005).
11. L. Yuan, Z. P. Guo, K. Konstantinov, H. K. Liu and S. X. Dou, *J. Power Sourc.*, **159**, 345 (2006).
12. R. Yang, Y. Gu, Y. Li, J. Zheng and X. Li, *Acta Mater.*, **58**, 866 (2010).
13. I. Sandu, T. Brousse, D. M. Schleich and M. Danot, *J. Solid State Chem.*, **177**, 4332 (2004).
14. H. J. Wang, J. M. Wang, W. B. Fang, H. Wan, L. Liu, H. Q. Lian, H. B. Shao, W. X. Chen, J. Q. Zhang and C. N. Cao, *Electrochem. Comm.*, **12**, 194 (2010).
15. H. -C. Shin, J. Dong and M. Liu, *Adv. Mater.*, **16**, 237 (2004).
16. X. Zhu, L. Liu, Y. Song, H. Jia, H. Yu, X. Xiao and X. Yang, *Mater. Lett.*, **62**, 4038 (2008).
17. J. -W. Lee and H. -C. Shin, in Abstract Book (MA2010-01) in Electrochemical Society Meeting (Vancouver, Canada, April 2010). ed. W. Van Schalkwijk, A. Manivannan, S. Narayan (Electrochemical Society, Pennington, NJ, USA, 2010) Abs.# B1-195.
18. M. H. Chen, Z. C. Huang, G. T. Wu, G. M. Zhu, J. K. You and Z. G. Lin, *Mater. Res. Bull.*, **38**, 831 (2003).
19. S. Machill, T. Shodai, Y. Sakurai and J.-I. Yamaki, *J. Power Sourc.*, **73**, 216 (1998).
20. G. Du, C. Zhong, P. Zhang, Z. Guo, Z. Chen and H. Liu, *Electrochim. Acta*, **55**, 2582 (2010).
21. N. Li, C. R. Martin and B. Scrosati, *Electrochem. Solid State Lett.*, **3**, 316 (2000).
22. K. Wan, S. F. Y. Li, Z. Gao and K. S. Siow, *J. Power Sourc.*, **75**, 9 (1998).
23. Y. Idota, T. Kubota, A. Matsufuji, Y. Maekawa and T. Miyasaka, *Science*, **276**, 1395 (1997).